



Politechnika Łódzka
Instytut Technologii Polimerów i Barwników



Dr hab. inż. Anna Masek, profesor uczelni

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Wydział Chemiczny

Politechnika Łódzka

ul. Stefanowskiego 16, Łódź 90-537

email: anna.masek@p.lodz.pl

Łódź, 20.11.2023 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Sławomira Józefa Wilczewskiego

zatytułowanej

***„Wpływ modyfikowanego grafenu na strukturę i właściwości
nanokompozytów na osnowie poli(chlorku winylu)”***

Podstawa: *Pismo* Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Pana dr hab. inż. Przemysława Kosobuckiego, profesora PBŚ

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Sławomira Józefa Wilczewskiego została zrealizowana w Zakładzie Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych PBŚW Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Pracę wykonano pod kierunkiem Pani Dziekan dr hab. inż. Jolanty Tomaszewskiej, profesora PBŚ, posiadającego znaczne osiągnięcia naukowe w zakresie nauk chemicznych.

W recenzji przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Sławomira Wilczewskiego wzięłam pod uwagę następujące kryteria: podjęty problem badawczy, innowacyjność badań, adekwatność technik badawczych oraz umiejętność merytorycznej, naukowej dyskusji uzyskanych wyników, w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej była analiza zmian fizykochemicznych właściwości nanokompozytów poli(chlorku winylu) w zależności od zawartości i metody modyfikacji zastosowanego w roli napełniacza - grafenu. Na uwagę zasługuje fakt, że w ramach wykonanych badań opisano efektywność niekowalencyjnej funkcjonalizacji grafenu, przy innowacyjnym zastosowaniu materiału pochodzenia naturalnego w postaci kłącza *Curcuma longa* L. Wynalazek pt. „Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(chlorek winylu)/grafen o zwiększonej dyspergowalności nanonapełniacza” uzyskał z Urzędu Patentowego RP ochronę patentową o numerze nr PL 242861. Proszę Doktoranta o wskazanie głównych parametrów dla których wyselekcjonowano kurkuminoidy, jako naturalne dyspergatory grafenu.

Doktorant opisał wpływ metody wytwarzania nanokompozytów PVC/GN na ich właściwości fizykochemiczne. Wzięto pod uwagę stężenie roztworów PVC, czas odparowania, temperaturę i czas suszenia próżniowego, a także determinujący wpływ zawartości grafenu na właściwości otrzymanych nanomateriałów.

Ciekawym i innowacyjnym aspektem badawczym w pracy było zastosowanie odpowiednio dobranych modyfikatorów do poprawy jakości dyspersji GN w roztworach polimeru na drodze oddziaływań niekowalencyjnych oraz celem zwiększenia jednorodności nanokompozytów PVC.

Doktorant sformułował poprawnie cel i tezę przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej. Pan Wilczewski dokładnie opisał badania związane z oceną wpływu najważniejszych czynników fizycznych oraz chemicznych na zmianę właściwości nanokompozytów, w tym: stężenia i morfologii napełniacza oraz mechanizmu jego funkcjonalizacji. W pracy zastosowano komercyjnie dostępne stabilizatory dyspersji: kwas oleinowy i Polisorbat 80 oraz ekstrakt z kłącza *Curcuma longa* L. Do funkcjonalizacji powierzchni GN wykorzystano mieszaninę trzech typów kurkuminy: demetoksykurkumina, bisdemetoksykurkumina oraz kurkumina.

Duża część badań przedłożonej dysertacji opierała się na dokładnej analizie wpływu kurkuminy na właściwości fizykochemiczne folii nanokompozytowych PC/GN, w tym zbadano właściwości mechaniczne, odporność na pęcznienie w acetonie oraz stabilność termiczną. Istotnym aspektem

badania była także analiza wpływu funkcjonalizowanego GN na rezystywność próbek nanokompozytów (P1, P3, P4).

Opracowane badania stanowią istotny wkład w zakresie badań podstawowych i aplikacyjnych w dyscyplinie nauk chemicznych oraz inżynierii materiałowej. Badania obejmowały szerokie spektrum technik i narzędzi badawczych. Do oceny morfologii próbek zastosowano skaningową mikroskopię elektronową SEM, transmisyjny mikroskop elektronowy TEM oraz mikroskopię optyczną i AFM. Analizę chemiczną wykonano na podstawie badań FTIR, analizy spektroskopowej Ramana oraz UV-Vis, do tego celu wprowadzono także technikę rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Pan magister oszacował ilość modyfikatorów na powierzchni funkcjonalizowanego grafenu i zanalizował stabilność termiczną nanokompozytów przy użyciu termogravimetrii TG. Zastosowano także klasyczne metody badań do analizy statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych próbek. Doktorant scharakteryzował właściwości elektryczne nanokompozytów na podstawie pomiarów rezystywności skrośnej i powierzchniowej. Dodatkowym wątkiem badawczym była analiza składu chemicznego kłącza *Curcuma longa* L za pomocą chromatografii HPLC i GC-MS. Analizę statystyczną wyników badań przedstawiono na podstawie obliczeń wykonanych z użyciem oprogramowania Origin 8.6 Pro.

Technologie polimerowe związane zastosowaniem grafenu są głównym nurtem badań wielu ośrodków na świecie. Praktycznie codziennie pojawiają się nowe doniesienia literaturowe dotyczące nanokompozytów polimerowych modyfikowanych grafenem, w szczególności ze względu na ich ogromny potencjał aplikacyjny i unikalne właściwości użytkowe.

Na tej podstawie stwierdzam, że podjęta przez Pana S. Wilczewskiego problematyka badawcza jest niezwykle ważna w zakresie projektowania nowych nanomateriałów o unikalnych właściwościach. Należy podkreślić, że tematyka badawcza pracy jest wielowątkowa, obejmuje modyfikację grafenu, jak i metodę wytwarzania nanokompozytów z PCV o projektowanych właściwościach.

To właśnie kluczowe zagadnienia w obrębie obszaru metod otrzymywania i optymalizowana właściwości nanomateriałów modyfikowanych grafenem stanowią domenę recenzowanej dysertacji doktorskiej Pana magistra S. Wilczewskiego. Świadczy, to zatem niepodważalnie o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru tematyki badawczej w aspekcie rozwoju badań podstawowych i aplikacyjnych. O znaczeniu wyżej nakreślonych kierunków badań świadczą dodatkowo dane statystyczne zaczerpnięte z bazy SCOPUS, z dnia 15.11.2023 r.

Kolejnym ważnym punktem recenzji jest *Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania doktorskiego*. W skład tej bardzo istotnej części pracy wchodzi wykaz artykułów naukowych stanowiących osiągnięcia naukowe z określonym IF oraz ilością punktów według listy MNiSzW. Rozprawa doktorska została przedstawiona do recenzji w formie monotematycznego cyklu 4 publikacji wraz z załączonym opisem zawartym na 61 stronach.

Podstawę pracy doktorskiej stanowią 4 wieloautorskie publikacje naukowe (P1-P4), wydane w latach 2020-23 na łamach czasopism Polymer Testing (Elsevier, IF=4,282) oraz Molecules (MDPI, IF=4,0).

Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Praca ma klasyczny układ dla prac eksperymentalnych z nauk chemicznych, dlatego została podzielona na dziesięć części plus spis dorobku naukowego Doktoranta. Język rozprawy zarówno pod względem merytorycznym, jak i stylistycznym jest prawidłowy, to sprawia, że pracę czyta się z dużym zainteresowaniem. Stronę edytorską przedłożonej pracy oceniam wzorowo.

Właściwie zaplanowana część literaturowa pracy oraz w publikacjach P1-P4 stanowi przejrzyste wprowadzenie umożliwiające czytelnikowi odpowiednie odniesienie się do podjętej tematyki badawczej. W pierwszym rozdziale części literaturowej zostały opisane właściwości i metody funkcjonalizacji grafenu. W kolejnym podrozdziale skupiono się na pełnej charakterystyce poli(chlorku winylu) wraz z opisaniem jego potencjalnego zastosowania. Natomiast metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych zostały opisane w rozdziale 2.3.

Część literaturową pracy doktorskiej zamyka podrozdział 2.3.5. zawierający opis metod funkcjonalizacji grafenu do zastosowań w nanokompozytach PVC. W spisie literatury wykazanych jest 127 odnośników literaturowych. Większość ze źródeł zarówno krajowych, jak i zagranicznych opublikowanych na przełomie ostatnich lat, co nadaje pracy aktualnego aspektu.

Od strony numer 46 pacy można znaleźć podsumowanie najważniejszych wniosków z wykonanych badań, natomiast na stronie 55 zamieszczono streszczenie.

Pan Magister dokonał logicznego podziału pracy doktorskiej na II nurty badawcze. Pierwszy dotyczy funkcjonalizacji grafenu i polepszenia stabilności jego dyspersji, drugi przypisany jest do optymalizacji metod wytwarzania jednorodnych nanokompozytów PVC/GN. Doktorant opisał nadrzędny cel badań, zadania badawcze oraz prawidłowo postawił hipotezę badawczą do której odniósł się także w końcowej części dysertacji oraz w każdej z przedstawionych publikacji P1-P4. Do najważniejszych zadań badawczych należy zaliczyć:

- a) Przedstawienie na podstawie analizy wyników UV–Vis oraz XPS mechanizmu stabilizacji grafenu z udziałem ekstraktu z kurkumy (rys. 13).
- b) Wytypowanie ekstraktu z kurkumy, jako najbardziej efektywnego modyfikatora.
- c) Udowodnienie, że wartości E' kompozytów bez CE zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości napełniacza w PVC.
- d) Potwierdzenie, że wzrost E' świadczy zarówno o silnych oddziaływaniach międzyfazowych GN i PVC oraz ograniczeniu ruchliwości segmentów łańcucha polimeru przez dobrze zdyspergowany napełniacz.
- e) Wskazanie na zmniejszenie rezystywności nanokompozytów PVC/GN/CE w wyniku oddziaływania π – π między grafenem, a kurkuminoidami.
- f) Zastosowanie CE, jako trzeciego składnika, nanokompozytów (metoda III) PVC/GN wpływającego na wydłużenie czasu stabilności termicznej, wzrost modułu zachowawczego, temperatury zeszklenia, jak również poprawę wytrzymałości na rozciąganie
- g) Wyselekcjonowanie optymalnych warunków otrzymywania jednorodnych nanokompozytów poli(chlorku winylu) bez degradacji osnowy, przy jednoczesnym uwzględnieniu wpływu pozostałości rozpuszczalnika.

Charakterystyka metod badawczych oraz materiałów i odczynników chemicznych stosowanych w pracy jest wyjątkowo precyzyjnie opisana, zawiera wszystkie niezbędne szczegóły potrzebne do właściwego zrecenzowania poprawności i adekwatności doboru materiałów oraz technik badawczych w świetle podjętego przez Doktoranta problemu badawczego. Z przedstawionego opisu materiałów badawczych wynika, że w badaniach zastosowano niemodyfikowany suspensyjny poli(chlorek winylu) Neralit–601 (Czechy, Spolana s.r.o. grupa Anwil S.A.) oraz grafen w postaci nanoproszku o powierzchni właściwej $400\text{--}800\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (USA Graphene Laboratories Inc.).

Uważam, że na podstawie uzyskanych rezultatów badań Doktorant przedstawił właściwe, bardzo konstruktywne wnioski. Według recenzenta, wykonane do tej pory badania i wyciągnięte na ich podstawie wnioski wzbogaciły przedmiotową literaturę o dane dotyczące możliwości zastosowania naturalnych substancji do modyfikacji grafenu i wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Takie informacje z pewnością przyczynią się do rozwoju prac związanych z wytwarzaniem nowych nanomateriałów o właściwościach wpisujących się w określone zastosowanie przemysłowe.

Dysertacja doktorska zawiera jednak pewne błędy edytorskie czy stylistyczne (brak znaków interpunkcyjnych, błędy literowe i stylistyczne, terminologiczne etc.). Wyżej wymienione uwagi lub komentarze są jedynie drobnymi sugestiami i proszę, aby Doktorant ustosunkowała się podczas publicznej obrony jedynie do najistotniejszych kwestii. Ponadto, pozwolę sobie w tym miejscu wskazać kilka kwestii dyskusyjnych lub problematycznych, a wynikają one z obowiązków recenzenta:

1. Czy w związku z zastosowaniem kłacza CE wykonano badania starzenia (fotostarzenia, starzenia klimatycznego) wytworzonych nanokompozytów PC/GN/CE? Warto będzie także sprawdzić wpływ samego grafenu na starzenie PCV, podobnie jak przedstawiano to w publikacji [32].
2. Szybką metodą wyznaczenia działania stabilizującego naturalnych dodatków jest także parametr OIT (oxygen induction time), czy wykonano podobne badanie?
3. Proces wytwarzania polimerów jest kluczowym etapem wpływającym na właściwości tych materiałów, czy Doktorant widzi możliwość wytworzenia opracowanych nanokompozytów przy zastosowaniu klasycznych metod przetwórstwa PCV?
4. Na stronie numer 11 Doktorant napisał, że „Przeprowadzone do tej pory badania pokazały, że grafen, oprócz zastosowania do wytwarzania materiałów konstrukcyjnych na bazie tworzyw polimerowych, ma duży potencjał aplikacyjny w obszarze membran polimerowych, które można wykorzystać w opakowalnictwie ze względu na właściwości barierowe dla cząsteczek gazu, do ochrony wrażliwych urządzeń elektronicznych jak również ochrony przed korozją.” Czy rozpatrywano w pracy badawczej klasyczne badania pod kątem barierowości (powietrze, CO₂) wytworzonych kompozytów PC/GN z różnymi modyfikatorami?

W publikacji oznaczonej symbolem P1, jedynie skomentowano pewien efekt barierowości:

„Additionally some barrier effects can be observed, of PVC macromolecules and reduction of empty volumes, leading to a reduced access of solvent to the polymer chain”

5. W publikacji pt. ”Manufacturing homogenous PVC/graphene nanocomposites using a novel dispersion agent” Autor wspomina, że w literaturze opisano plastykujące działanie kurkuminy. Również w pracy opisano, że „Postrzępione obrazy przełomów PVC/GN–CE potwierdzają, że dobra dyspersja napełniacza dodatkowo wpływa na bardziej plastyczny charakter pęknięcia modyfikowanego PVC opisany już w [P1]” . Proszę o uzupełnienie opisu w/s tego zagadnienia.

6. Warto byłoby analizę ekonomiczną pod kątem opłacalności zastosowania w przemyśle opracowanych nanokompozytów PC/GN wraz ze wskazaniem potencjalnego zastosowania.

Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że badanie nanokompozytów są niezwykle potrzebne, a każda nowość w zakresie modyfikacji grafenu otwiera kolejne ścieżki do zastosowania go w różnych gałęziach przemysłu. Przedłożona praca wnosi także wiele nowości naukowych, które pozwolą na pełniejszą kontrolę właściwości fizykochemicznych nanokompozytów polimerowych modyfikowanych grafenem.

Wymienione powyżej komentarze są symboliczne i nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy. Doktorant włożył w nią duży wkład pracy. Z całą odpowiedzialnością mogę powiedzieć, że przedłożona rozprawa doktorska przedstawia wysoki poziom merytoryczny oraz innowacyjny sposób rozwiązania podjętego problemu badawczego.

Na koniec, chciałabym pokrótce podsumować dotychczasową całkowitą aktywność naukową Pana mgr inż. Sławomira Wilczewskiego. Dorobek naukowy wyrażony jest w postaci współautorstwa w 13 opublikowanych publikacjach naukowych o zasięgu międzynarodowym oraz 4 rozdziałów w monografiach. Doktorant w swoim dorobku wymienia współautorstwo w pięciu patentach i zgłoszeniach patentowych (PL 242861, P.431108, P.443206, P.443177 oraz US 63/377060) oraz udział w 2 projektach naukowych, takich jak: LIDER/25/0148/L-8/16/NCBR/2017, POIR.01.01.01-00-0045/17 i kierowanie grantem Pasjopolis Master II pt. „Badania wpływu grafenu na właściwości i strukturę kompozytów na osnowie PVC”.

Pan Magister ma w swoim dorobku naukowym także liczne nagrody za zgłoszenia patentowe, w tym platynowy i złoty medal przyznany w ramach nagrody Prezesa Urzędu Patentowego RP oraz dyplom Ministra Funduszy Rozwoju i Polityki Regionalnej, a także 1 złoty medal uzyskany na targach International Innovation Show-E-INNOVATE 2022. Doktorant za prezentację posterową pt. „Badania struktury i właściwości nanokompozytów PVC/grafen” uzyskał drugie miejsce na konferencji: XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych.

Podsumowując, chciałabym wyraźnie zaznaczyć imponujący wkład Pana mgr Sławomira Wilczewskiego w rozwój dyscypliny – nauki chemiczne, inżynieria materiałowa oraz inżynieria chemiczna, w szczególności w zakresie badań funkcjonalizacji grafenu i wytwarzania nanokompozytów w z jego udziałem. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich rzeczowa analiza, świadczą o biegłości doświadczalnej

Doktoranta i są dowodem Jego właściwego przygotowania do prowadzenia prac badawczych w dyscyplinie nauk chemicznych.

Na podstawie oceny stwierdzam, że przygotowana przez Pana mgr inż. Sławomira Józefa Wilczewskiego dysertacja pt. „Wpływ modyfikowanego grafenu na strukturę i właściwości nanokompozytów na osnowie poli(chloroku winylu)” spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, ujęte w art. 13 pkt. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.).

Wniosuję do Rady Naukowej Dyscypliny *Nauki Chemiczne* Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich o przyjęcie pracy i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały udokumentowane czterema publikacjami o zasięgu międzynarodowym, w każdej z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Biorąc pod uwagę istotny wkład w rozwój uprawianej przez Doktoranta dyscypliny, jakość warsztatu badawczego i poziom naukowy pracy doktorskiej oraz dorobek naukowy Kandydata wniosuję o wyróżnienie tej rozprawy.



Dr hab. inż. Anna Masek, profesor uczelni